



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10197831 A**(43) Date of publication of application: **31.07.98**

(51) Int. Cl.

G02C 7/04
// C08F220/04
C08F220/26
C08F226/10
C08F228/02
C08F230/02

(21) Application number: **09001790**(22) Date of filing: **09.01.97**(71) Applicant: **SEED:KK**

(72) Inventor: **UNO KENJI**
SHIROGANE TAIICHI
HONDA SACHIKO
IKEDA YUKI

(54) **HYDROUS CONTACT LENS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrous contact lens which is drastically lessened in the integration of a surface by the charges included in the protein, lipid, cell fragments and other wastes in lacrimal fluid.

SOLUTION: This contact lens consists of a polymer obtd. by polymerizing a monomer mixture composed of 0.5 to 49 pts.wt. radical polymerizable monomer having a

quaternary ammonium salt, 0.5 to 49 pts.wt. radical polymerizable monomer having an anionic group selected from a carboxyl group, sulfonic acid group and phosphoric acid group, 8 to 97 pts.wt. 2-hydroxyethyl methacrylate or N-vinyl-2-pyrrolidone and 2 to 91 pts.wt. monomer copolymerizable therewith. The quaternary ammonium ions and anionic ions in which the paired ions of the quaternary ammonium ions and anionic ions are deoxidized or desalted each other exist in the form of zwitterions.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-197831

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月31日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 2 C 7/04

G 0 2 C 7/04

// C 0 8 F 220/04

C 0 8 F 220/04

220/26

220/26

226/10

226/10

228/02

228/02

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-1790

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月9日

(71) 出願人 000131245

株式会社シード

東京都文京区本郷2丁目40番2号

(72) 発明者 宇野 憲治

東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会社シード内

(72) 発明者 白銀 泰一

東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会社シード内

(72) 発明者 本田 幸子

東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会社シード内

(74) 代理人 弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含水性コンタクトレンズ

(57) 【要約】

【課題】 涙液中のタンパク質、脂質、細胞断片、及びその他の廃物に含まれる電荷による表面の集積が著しく減少した、経済性に優れた含水性コンタクトレンズを提供する。

【解決手段】 第四級アンモニウム塩を有するラジカル重合性の単量体 O、5~49重量部、カルボキシル基、スルホン酸基及びリン酸基から選ばれたアニオン性基を有するラジカル重合性の単量体 O、5~49重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートまたは N-ビニル-2-ピロリドン 8~97重量部、及びこれらと共重合可能な単量体 2~91重量部からなる単量体混合物を重合して得られた重合体からなり、第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンの対イオン同士が脱酸または脱塩された第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンがツビッターイオンの形で存在する含水性コンタクトレンズ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第四級アンモニウム塩を有するラジカル重合性の単量体0.5～49重量部、カルボキシル基、スルホン酸基及びリン酸基から選ばれたアニオン性基を有するラジカル重合性の単量体0.5～49重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8～97重量部及びこれらと共重合可能な単量体2～91重量部からなる単量体混合物を重合して得られた重合体からなり、第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンの対イオン同士が脱酸または脱塩された第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンがツビッターイオンの形で存在することを特徴とする含水性コンタクトレンズ。

【請求項2】 第四級アンモニウム塩を有するラジカル重合性の単量体0.5～49重量部、カルボキシル基、スルホン酸基及びリン酸基から選ばれたアニオン性基を有するラジカル重合性の単量体0.5～49重量部、N-ビニル-2-ピロリドン8～97重量部及びこれらと共重合可能な単量体2～91重量部からなる単量体混合物を重合して得られた重合体からなり、第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンの対イオン同士が脱酸または脱塩された第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンがツビッターイオンの形で存在することを特徴とする含水性コンタクトレンズ。

【請求項3】 含水率が35～85重量%であることを特徴とする請求項1または2記載の含水性コンタクトレンズ。

【請求項4】 重合体が水混合系で、目的物に対応した形状を有する金型内で重合して得られることを特徴とする請求項1、2または3記載の含水性コンタクトレンズ。

【請求項5】 重合が紫外線照射によって行われることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の含水性コンタクトレンズ。

【請求項6】 第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンの対イオン同士の脱酸または脱塩が、アルカリ水溶液によって行われることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の含水性コンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンの対イオン同士が脱酸または脱塩された第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンがツビッターイオンの形で存在する含水性コンタクトレンズに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 含水性コンタクトレンズは一般に、アクリル酸またはメタクリル酸の親水性誘導体（例えば親水性エステル）、またはアクリルアミド、ビニルピロリドンのような親水性ビニルポリマー等を主成分とした共重合ポリマーから作られる。中でもビニルピロリドンを主

成分材料としたコンタクトレンズは高含水ソフトコンタクトレンズの代表的なものであり、高含水にしたことによる十分な酸素透過性から、連続装用への利用や、手術用の角膜保護のためのメディカルユースとして用いられている。

【0003】 しかしながら、レンズが70重量%以上の水を含むことによって機械的強度が大幅に低下するという問題が生じ、更に厄介なのが、涙液中に含まれる種々な廃物例えばタンパク質、脂質、ムコイド等が表面に集積し易いということである。この傾向については、高い含水率によることのみならず、廃物の成分中に存在する電荷を有する基と、含水性コンタクトレンズ表面と結びついている電荷との相互作用が大きく影響しているといわれている。

【0004】 これらの問題点を改良するために様々な方法、または特定のモノマーを用いて汚れの付着を軽減させる努力がなされている。例えば特表平6-508858号公報には、アニオン性モノマーとカチオン性モノマーをコンタクトレンズ成分と共重合し、ラジカル反応によりカルボキシル基とアミンのアミナイド結合を形成させることで、より耐汚染性が向上することが述べられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特表平6-508858号公報の方法では、ランダムなブレンド共重合であるため、必ずしも共重合体中に、エチレン系不飽和分子内塩あるいはアミナイド結合による両性イオンペアを形成しているとはいえず、仮に完全に形成されていてもアミド結合であるため基材中でのイオン電荷の効果は消失していると思われ、耐汚染性の改善は必ずしも十分ではない。更に、イオン性モノマーの添加量を増加していくと、これまでと同様に機械的強度の低下が生じると考えられる。

【0006】 従って、本発明の目的は、第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンが完全なツビッターイオンの形で存在し、涙液中のタンパク質、脂質、細胞断片、及びその他の廃物に含まれる電荷による表面の集積が著しく減少した、経済性に優れた含水性コンタクトレンズを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、第四級アンモニウム塩を有するラジカル重合性の単量体0.5～49重量部、カルボキシル基、スルホン酸基及びリン酸基から選ばれたアニオン性基を有するラジカル重合性の単量体0.5～49重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートまたはN-ビニル-2-ピロリドン8～97重量部、及びこれらと共重合可能な単量体2～91重量部からなる単量体混合物を重合して得られた重合体からなり、第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンの対イオン同士が脱酸または脱塩された第四級アンモニウム

イオンとアニオン性イオンがツビッターイオンの形で存在することを特徴とする含水性コンタクトレンズである。

【0008】また、本発明は、含水率が35～85重量%であることを特徴とする上記含水性コンタクトレンズである。

【0009】また、本発明は、重合体が水混合系で、目的物に対応した形状を有する金型内で重合して得られることを特徴とする上記含水性コンタクトレンズである。

【0010】また、本発明は、重合が紫外線照射によって行われることを特徴とする上記含水性コンタクトレンズである。

【0011】また、本発明は、第四級アンモニウムイオンとアニオン性イオンの対イオン同士の脱酸または脱塩が、アルカリ水溶液によって行われることを特徴とする上記含水性コンタクトレンズである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のコンタクトレンズの組成は、ラジカル重合性の第四級アンモニウム塩を含む単量体、アニオン性基を含む単量体、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）またはN-ビニル-2-ピロリドン（NVP）を必須成分とするが具体的な一例として、ラジカル重合性の第四級アンモニウム塩の例としては、2-トリメチルアンモニウムエチルメタクリル酸ハイドロキサイド、2-トリエチルアンモニウムアクリル酸ハイドロキサイド、2-トリメチルアンモニウムメチルアクリル酸クロライド、2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。もちろん一種類であっても、二種類以上使用してもよい。アニオン性基を含む化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-ビニルプロピオン酸、4-ビニルプロピオン酸、プロトン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸等が挙げられる他、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸、ビニルスルホン酸、P-スチレンスルホン酸等が挙げられる。また、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等のリン酸モノエステルが挙げられる。

【0013】本発明では、第四級アンモニウムイオン（ $-N^+$ ）とアニオン性基（ $-X^-$ ）は、ツビッターイオンの形で存在することが必要なので、本発明では、 $-N^+ / -X^-$ モル比は通常 $-N^+ / -X^- = 0.8 \sim 1.2$ 程度が好ましい範囲として使用される。また、第四級アンモニウム塩単量体及びアニオン性基を含む単量体は、単量体の種類により単量体混合比を調節する必要があるが、通常、第四級アンモニウム塩0.5～49重量部、アニオン性基を含む単量体0.5～49重量部が

使用される。0.5重量部未満では十分な涙液中のタンパク質、脂質、ムコイド等に対する耐汚染性効果に乏しく、49重量部を越えると、十分な強度を有するコンタクトレンズにならない傾向がある。このため、本発明では好ましくは、第四級アンモニウム塩単量体、アニオン性基を含む単量体は、それぞれ1～30重量部で用いられる。

【0014】次に、本発明では、必須成分として、2-ヒドロキシエチルメタクリレートまたはN-ビニル-2-ピロリドンが使用されるが、これらは親水性の良好な単量体であり、また、これら単量体を含む一般的なコンタクトレンズに十分な強度を与えることができるので、本発明でも重要な構成成分であり、8～97重量部の範囲で本発明では使用される。より好ましくは、15～80重量部の範囲で使用される。

【0015】次に、本発明で第四級アンモニウムイオン、アニオン性基を含む化合物、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートまたはN-ビニル-2-ピロリドン以外の、これらと共重合可能な単量体が使用されるが、この理由はポリマー組成物に強度を付与したり、含水率をコントロールしたり、架橋密度を調節したり、更には、重合速度を調節する等種々の目的のために使用される。具体的には、アルキル（メタ）アクリレート、フルオロアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、ビニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類、スチレンの誘導体、N-ビニルラクタム等のビニル化合物等が挙げられる。更に具体的には、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等の単量体の他、ビスアクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、アリルメタクリレート等の二官能性、多官能性の単量体が使用される。これらの単量体は、使用目的に応じて本発明では2～91重量部の範囲で使用されるが、91重量部を越えるとポリマーの親水性が乏しくなる場合があるので、好ましくは2～80重量部、より好ましくは2～50重量部の範囲で使用される。

【0016】次に、これら組成物の重合性について述べる。本発明では、カチオン性第四級アンモニウム塩単量体、アニオン性基を含む単量体を構成成分としているので、水混合系の状態で重合することができる。しかし、また、これら単量体が比較的少量の場合には、非含水状態で重合を行うことも可能である。水混合系の状態で重合を行う場合、単量体／水の比は特に限定はない。本発明では、通常単量体100重量部に対し、水は0～300重量部程度が使用される。次に、目的とする成分組成を調合し、含水または非含水状態で通常のラジカル重合開始剤を添加し、加温または紫外線照射して重合する他、例えばX線または電子ビームを用いた高エネルギー放射線を用いて重合を行うことが可能である。

【0017】重合はあらかじめコンタクトレンズ形状の金型中、または試験管状の型の中に、含水または非含水状態の単量体組成物を注入し重合することで、含水または非含水状態の形成物が得られる。研磨処理またはそのままの状態でもコンタクトレンズとすることが可能となる。

【0018】本発明は、対イオンの状態で得られた形成物を脱酸または脱塩処理を行い、ツビッターイオンを形成させるものであるが、この場合、該対イオンの状態の形成物を50℃以上の水溶液処理でもツビッターイオンへの移行も可能であるが、本実施例で示すように、アルカリ水溶液を用いて脱酸・脱塩処理をしてツビッターイオンの状態へ移行させることが効率的であり好ましい。

【0019】〔実施例〕本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例1〕2-ヒドロキシエチルメタクリレート85重量部、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩(DQ-75)5重量部、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート(MOAP)10重量部及びトリエチレングリコールジメタクリレート(3ED)0.6重量部からなる組成物、並びに重合開始剤としてダロキュアー1173(チバガイギー社

製)を上記組成物に対し0.06重量%混合し、外部で純水を2.4重量部添加した後、PP製樹脂型に充填し、80W/cmの高圧水銀ランプを用いて、20cmの照射距離で15分間紫外線を照射して重合体を得た。得られた重合体を樹脂型から取り出し超純水にて膨潤洗浄した後、0.1%NaOH水溶液に浸漬し、脱塩処理を行った。その後再び超純水にて洗浄して得られた共重合体の含水率、膨潤率、透明性、耐汚染性の各測定を以下の方法にて測定した。測定結果を表2に示す。

【0020】C1定量：実施例1について、膨潤洗浄直後、アルカリ処理後のポリマー中のC1含有量を燃焼フラスコ法による元素分析により定量した結果、膨潤洗浄直後の残存C1量は86%、アルカリ処理後は1.8%であった。

【0021】含水率、膨潤率：含水状態の共重合体を減圧下、常温にて1昼夜乾燥させた後、純水に浸漬、膨潤させたもの、及び0.1%NaOH水溶液に浸漬し、脱塩処理後に純水で洗浄したサンプルについて比較し、重量変化及び寸法変化により含水率及び膨潤率を求めた。

【0022】

含水率(重量%) = $(W1 - W2) / W1 \times 100$

W1：飽和含水時の重量

W2：レンズの脱水乾燥時の重量

【0023】耐汚染性：既知量のリゾチーム水溶液5mlに、試験片(13.5mm×13.5mm×0.1mm)1枚を浸漬し、40℃で1週間静置した後、染色法にて形成物に吸着したリゾチーム量を定量した。

【0024】(実施例2～7及び比較例1～4)重合に供する成分の組成を表1に示すように変更した他は実施例1と同様にして透明な共重合体を得、試験片とした。

【0025】得られた試験片の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

【0026】

【表1】

表 1

	成 分 組 成 (重量部)									
	HEMA	NVP	DQ-75	MAPTAC	AEMA	MAA	MOAP	H ₂ O	3ED	D1173
実施例 1	85		5				10	2.4	0.6	0.05
実施例 2	76		8				16	2.4	0.6	0.05
実施例 3	83		12			5		2.4	0.6	0.05
実施例 4	76		19			8		2.4	0.6	0.05
実施例 5	85			11		5		2.4	0.6	0.05
実施例 6	85			5			10	2.4	0.6	0.05
実施例 7		70	19			8.5		1.0	1.5	0.10
比較例 1	90		10					2.4	0.6	0.05
比較例 2	90					10		2.4	0.6	0.05
比較例 3	90				10			2.4	0.6	0.05
比較例 4	85				5	10		2.4	0.6	0.05

(ただし、D1173は重量%)

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

DQ-75 : メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩

MAPTAC : メタクリルアミドプロビルトリメチルアンモニウムクロライド

AEMA : ジメチルアミノエチルメタクリレート

MAA : メタクリル酸

MOAP : モノ(2-アクリロイルオキシエチル) アシッドホスフェート

3ED : トリエチレングリコールジメタクリレート

D1173 : グロキュア-1173

NVP : N-ビニル-2-ピロリドン

【0027】

【表2】

表 2

	処理方法	含水率 (%)	膨潤率	透明性	耐汚染性
実施例 1	膨潤直後	43	1.24	良好	△
	アルカリ処理	48	1.28	良好	○
実施例 2	膨潤直後	48	1.28	良好	△
	アルカリ処理	53	1.31	良好	○
実施例 3	膨潤直後	48	1.30	良好	×
	アルカリ処理	54	1.33	良好	○
実施例 4	膨潤直後	58	1.34	良好	×
	アルカリ処理	65	1.35	良好	○
実施例 5	膨潤直後	50	1.28	良好	×
	アルカリ処理	59	1.33	良好	○
実施例 6	膨潤直後	37	1.18	良好	×
	アルカリ処理	43	1.25	良好	○
実施例 7	膨潤直後	85	1.50	良好	×
	アルカリ処理	79	1.44	良好	○
比較例 1	アルカリ処理	44	1.19	やや白濁	×
比較例 2	アルカリ処理	99	3.00	良好	×
比較例 3	アルカリ処理	50	1.30	良好	×
比較例 4	アルカリ処理	65	1.50	良好	×

【0028】

【発明の効果】第四級アンモニウムイオンとアニオン性基の対イオン同士が脱酸または脱塩されたツビッターイオンの形で存在する、高含水率を示しながら、より耐汚染性が付与された、光学的にも機械的にも均質で経済性のあるコンタクトレンズを提供できた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 08 F 230/02

識別記号

F I

C 08 F 230/02

(72) 発明者 池田 有希

東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会
社シード内